

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-265926

(43)Date of publication of application : 06.10.1998

(51)Int.Cl.

C23C 2/06

C22C 18/04

C23C 2/26

C23C 2/40

(21)Application number : 09-088704

(71)Applicant : NISSHIN STEEL CO LTD

(22)Date of filing : 25.03.1997

(72)Inventor : TSUJIMURA TAKAO  
KOMATSU ATSUSHI  
ANDO ATSUSHI  
KIKKO TOSHIHARU

## (54) PRODUCTION OF HOT DIP ZN-AL-MG COATED STEEL STRIP EXCELLENT IN CORROSION RESISTANCE AND APPEARANCE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a plated steel strip excellent in corrosion resistance, adhesion, and appearance by making a steel strip to pass continuously through a hot dipping bath, consisting of Al, Mg, and Zn and maintained at a specific bath temp., and spraying waterdrops on the whole surface of an unsolidified plating layer of the steel strip, drawn out from the bath, until the plating layer is solidified.

SOLUTION: The hot dip metal coated steel strip is obtained by passing a steel strip continuously through a hot dipping bath having a composition consisting of, by weight, 4.0-10% Al, 1.0-4.5% Mg, and the balance Zn with inevitable impurities. At this time, the temp. of the plating bath is maintained at a temp. between the melting point and 480° C. Further, the steel strip drawn out from the plating bath is sprayed with water or aqueous solution in drops and cooled. This cooling operation is continuously applied to the whole surface of the unsolidified plating layer on the steel strip from before the starting of its solidification until the completion of solidification. By this method, the plating layer, having a metallic structure in which practically no Zn<sub>2</sub>Mg phase is contained and [Al primary crystal] or [Al primary crystal] and [Zn single phase] exist as a mixture in a matrix of [ternary eutectic structure of Al/Zn/Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub>], can be obtained.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 03.02.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-265926

(43)公開日 平成10年(1998)10月6日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

FI

C23C 2/06

C23C 2/06

C22C 18/04

C22C 18/04

C23C 2/26

C23C 2/26

2/40

2/40

審査請求 未請求 請求項の数 2 FD (全8頁)

(21)出願番号 特願平9-88704 (

(22)出願日 平成9年(1997)3月25日

(71)出願人 000004581

日新製鋼株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番1号

(72)発明者 辻村 太佳夫

大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式

会社技術研究所内

(72)発明者 小松 厚志

大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式

会社技術研究所内

(72)発明者 安藤 敦司

大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式

会社技術研究所内

(74)代理人 弁理士 和田 憲治 (外1名)

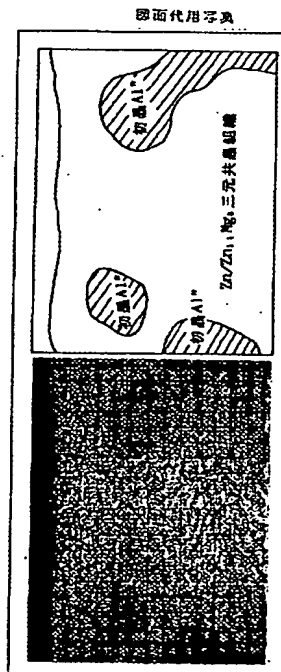
最終頁に続く

(54)【発明の名称】耐食性および表面外観の良好な溶融Zn-Al-Mgめっき鋼帯の製造法

(57)【要約】

【課題】 耐食性および表面外観の良好な溶融Zn-Al-Mgめっき鋼板を製造する。

【解決手段】 Al: 4.0~10重量%, Mg: 1.0~4.5重量%, 残部がZnおよび不可避免の不純物からなる溶融めっき浴中に鋼帯を連続的に通過させる溶融めっき鋼帯の製造法において, 該めっき浴の浴温を融点以上480℃以下に維持し, このめっき浴を出た鋼帯の未凝固のめっき層の全表面に対し, 該めっき層の凝固が開始する前から凝固が完了するまで, 水または水溶液を液滴状で噴霧し続けることを特徴とする耐食性および表面外観の良好な溶融Zn-Al-Mgめっき鋼帯の製造法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Al: 4.0~10重量%, Mg: 1.0~4.5重量%, 残部がZnおよび不可避免的不純物からなる溶融めっき浴中に鋼帯を連続的に通過させる溶融めっき鋼帯の製造法において、該めっき浴の浴温を融点以上480℃以下に維持し、このめっき浴を出た鋼帯の未凝固のめっき層の全表面に対し、該めっき層の凝固が開始する前から凝固が完了するまで、水または水溶液を液滴状で噴霧し続けることを特徴とする耐食性および表面外観の良好な溶融Zn-Al-Mgめっき鋼帯の製造法。

【請求項2】 得られるめっき層は、〔Al/Zn/Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub>の三元共晶組織〕の素地中に〔Al初晶〕または〔Al初晶〕と〔Zn単相〕が混在した金属組織を有する請求項1に記載の溶融Zn-Al-Mgめっき鋼帯の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐食性と表面外観の良好な溶融Zn-Al-Mgめっき鋼帯の製造法に関

## 【0002】

【従来の技術】Zn中にAlとMgを適量含有させためっき浴を用いた溶融Zn-Al-Mgめっき鋼板は耐食性に優れるので、従来より種々の開発研究が進められてきた。しかし、現在のところ工業製品としての商業的成功例を見ない。

【0003】例えば米国特許第3,505,043号明細書においてAl: 3~17重量%, Mg: 1~5%重量%, 残部がZnからなる溶融めっき浴を用いた耐食性に優れた溶融Zn-Al-Mgめっき鋼板が提案されて以来、この種の基本浴組成に対して各種の添加元素を配合したり製造条件を規制することにより、一層の耐食性や製造性を改善する提案が特公昭64-8702号公報、特公昭64-11112号公報、特開平8-60324号公報等になされている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】かような溶融Zn-Al-Mgめっき鋼板の工業的な製造にあたっては、得られる溶融めっき鋼板が優れた耐食性を有することはもとより、耐食性と表面外観が良好な鋼帯製品を製造性よく生産できることが必要である。すなわち、インライン焼鈍型の連続溶融めっき設備を用いて、耐食性と表面外観の良好な溶融Zn-Al-Mgめっき鋼帯が安定して連続生産できることが必要である。

【0005】Zn-Al-Mgの三元平衡状態図上では、Alが約4重量%付近でMgが約3重量%近傍において、融点が最も低くなる三元共晶点（融点=343℃）が見られる。したがって、Zn-Al-Mgの三元合金を基本とした溶融Zn-Al-Mgめっき鋼帯の製

造にあたっては、一見したところ、めっき浴組成をこの三元共晶点の近傍の組成とすることが有利である。

【0006】しかし、この三元共晶点近傍の浴組成を採用した場合に、めっき層の組織中にZn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub>系の相とZn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub>系の相が混在して晶出する現象が起きる。これらの相は変色の程度が相違するので、これらの相が混在しためっき層では表面外観が著しく悪くなり、このため溶融Zn基めっき鋼板としての製品価値を著しく低下させる。加えて、これらの相は耐食性の程度が異なるので、両相が混在すると良好な耐食性を維持することができない。

【0007】なお、本明細書において、Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub>系の相とは、〔Al/Zn/Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub>の三元共晶組織〕の素地中に〔初晶Al相〕または〔初晶Al相〕と〔Zn単相〕が混在した金属組織の相を言い、またZn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub>系の相とは、〔Al/Zn/Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub>の三元共晶組織〕の素地中に〔Al初晶〕または〔Al初晶〕と〔Zn単相〕が混在した金属組織の相を言う。

【0008】したがって、本発明の課題はこのような問題を解決し、耐食性と表面外観の良好な溶融Zn-Al-Mgめっき鋼帯を安定して製造できる技術を確立することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、Al: 4.0~10重量%, Mg: 1.0~4.5重量%, 残部がZnおよび不可避免的不純物からなる溶融めっき浴中に鋼帯を連続的に通過させる溶融めっき鋼帯の製造法において、該めっき浴の浴温を融点以上480℃以下に維持し、このめっき浴を出た鋼帯の未凝固のめっき層表面に対し水または水溶液を液滴状で噴霧し続けることを特徴とする耐食性および表面外観の良好な溶融Zn-Al-Mgめっき鋼帯の製造法を提供する。

【0010】本発明法によって得られるめっき層は、Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub>系の相、すなわち〔Al/Zn/Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub>の三元共晶組織〕の素地中に〔Al初晶〕または〔Al初晶〕と〔Zn単相〕が混在した金属組織を有する。この金属組織は、好ましくは、〔初晶Al相〕と〔Al/Zn/Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub>三元共晶組織〕の合計量: 80容積%以上、〔Zn単相〕: 15容積%以下（0容積%を含む）であり、Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub>系の相は実質的に含まない。

## 【0011】

【発明の実施の形態】本発明は、通常の溶融亜鉛めっき製造設備、例えばインライン焼鈍型の溶融めっきラインに、通常の溶融亜鉛めっき鋼板を製造するのと同様の熱延鋼帯や冷延鋼板を通板して、通常の溶融亜鉛めっき鋼板では達しえなかったような非常に耐食性に優れたZn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub>系の金属組織をもつZn-Al-Mg基の溶融亜鉛めっき鋼板を連続的に製造するものであり、本発明法を実施するのに使用する設備と母材鋼板は、従来の溶融亜鉛めっき鋼板の製造と実質的に変わるとことはない。

【0012】しかし、 $Zn-A1-Mg$ 基の溶融亜鉛めっき鋼板を製造する場合の基本的な問題点、例えば $Zn_2Mg$ 系の相と $Zn_{11}Mg_2$ 系の相が混在すると表面外観を著しく悪くする点、浴表面に $MgO$ 系のドロスが発生しやすい点、このドロス発生を回避するために $A1$ 量を増やすとめっき層の密着性が劣化する点などを総合的に解決すべく、めっき浴組成と浴温度並びに冷却操作を請求項に記載したように規制したものであり、これにより、耐食性・密着性・表面外観が共に優れた $Zn-A1-Mg$ 基の溶融亜鉛めっき鋼板を製造性よく生産できるようなものである。以下に、本発明で規制するめっき浴組成と浴温度並びに冷却操作について具体的に説明する。

【0013】〔めっき浴組成について〕本発明は、 $A1:4.0\sim10$ 重量%、 $Mg:1.0\sim4.5$ 重量%、残部が $Zn$ および不可避的不純物からなる溶融めっき浴を用いる。この組成範囲内であれば、後記の実施例1に示すように、本発明で規制する浴温および冷却操作の条件下において、耐食性と密着性が共に優れ且つ $Zn_{11}Mg_2$ 系の相からなる表面外観が良好なめっき鋼板が浴表面酸化物の少ない状態で製造できる。

【0014】すなわち、 $A1$ が4.0重量%未満では耐食性が十分でなく且つ浴表面酸化物が多くなり、他方、 $A1$ が10重量%を越えると、 $Fe-A1$ 合金層の発達により密着性が悪くなるので好ましくない。したがって、 $A1$ は4.0~10重量%の範囲とする。好ましい $A1$ 量は4.5~10重量%、さらに好ましい $A1$ 量は4.5~8重量%の範囲である。

【0015】また、 $Mg$ が1.0重量%未満では意図する耐食性が得られず、4.5重量%を越えると浴表面酸化物の発生が多くなり操業に支障をきたす。したがって、 $Mg$ は1.0~4.5重量%の範囲とする。好ましい $Mg$ 量は1.0~4.0重量%の範囲、さらに好ましい $Mg$ 量は2~4重量%の範囲である。

【0016】〔めっき浴温について〕本発明は、前記組成のめっき浴の温度を融点以上480℃以下に維持した状態で浴中に鋼帯を通過させる。この温度の維持は、浴に入る前の鋼帯温度を制御することによって行うことができる。融点以上に維持することは勿論必要であるが、浴温が480℃を越えると、後記の実施例2に見られるように、前記組成範囲のめっき浴であっても、また本発明に従う冷却操作を行っても、得られるめっき鋼板の密着性が悪くなる。その理由は $Fe-A1$ 合金層の成長によるものと考えられる。また480℃を越える浴温では $Zn_{11}Mg_2$ 系の相が晶出し難くなる。したがって、浴温は480℃以下融点以上の範囲に制御すべきである。

【0017】〔冷却操作について〕本発明によれば、前記組成と浴温をもつめっき浴中を通過し、このめっき浴を出た鋼帯に対し、その鋼帯表面の未凝固のめっき層の全表面に、そのめっき層の凝固が開始する前から凝固が

完了するまで、水または水溶液を液滴状で噴霧し続けるという冷却操作を行う。これによって、後記の実施例3に見られるように、 $Zn_{11}Mg_2$ 系の相からなる金属組織とすることができ、均一な外観をもつ溶融 $Zn-A1-Mg$ 溶融めっき鋼板を製造できる。

【0018】めっき浴を出た鋼帯に対して水または水溶液を噴霧すること自体は、例えば特公昭64-8702号公報に見られるように公知である。本発明においては、このような噴霧技術を用いて $Zn_{11}Mg_2$ 系の相を晶出させ、 $Zn_2Mg$ 系の相を晶出させないようにするのであり、このためには、適切な噴霧圧のもとで噴霧エリアを適切に管理することが肝要である。噴霧液としては水または各種の水溶液例えばりん酸塩水溶液や硝酸コバルト水溶液等が使用でき、噴霧圧は0.1kgf/cm<sup>2</sup>以上、好ましくは0.5kgf/cm<sup>2</sup>以上が必要であり、その上限は設備が許す範囲であればよく特に制限はない。

【0019】噴霧エリアについては、未凝固のめっき層が付着している帯域から凝固が完了するまでの全面に対して行うことが必要である。めっき浴組成によりめっき層の凝固開始温度と凝固完了温度は異なるので、そのめっき浴組成に応じて、噴霧エリアを調整して、めっき層の凝固が開始する前から凝固が完了するまでの全域をカバーするように噴霧を行うことが必要となる。鋼帯の流れにおいて、めっき層の凝固が開始した時点よりも下流側から噴霧を開始すると、たとえ凝固が完了するまで噴霧を行ったとしても、 $Zn_2Mg$ 系の相が晶出して、不均一な外観となる。すなわち、噴霧を開始した時点で既に凝固が始まっていると、 $Zn_2Mg$ 系の相が晶出したあとで噴霧を行うことになり、 $Zn_{11}Mg_2$ 系の相だけにするという目的が達成できない。

【0020】他方、たとえ凝固が開始する前から噴霧を行ったとしても、凝固が完了する前で噴霧を止めると、やはり $Zn_2Mg$ 系の相が晶出して、不均一な外観となる。この場合は未凝固の部分に $Zn_2Mg$ 系の相が晶出することになる。

【0021】このように噴霧の条件によって金属組織が変化する。本発明においては、めっき層が鋼板側から凝固を開始することを極力防止し、めっき層の表面側から全層厚にわたって強制的に凝固を進行させることにより、前記の浴組成範囲および浴温のもとで、 $Zn_2Mg$ 系の相の晶出を抑え、 $Zn_{11}Mg_2$ 系の相だけを晶出させる点に特徴があり、これによって $Zn-A1-Mg$ 基の溶融めっき鋼板の耐食性・密着性に加えて表面外観も改良できたものである。

【0022】以下に、実施例によって、前記のめっき浴組成、浴温および冷却操作が溶融 $Zn-A1-Mg$ めっき鋼板の耐食性、密着性および表面外観に及ぼす作用効果を具体的に示す。

【0023】

【実施例】

【実施例 1】下記の処理設備と処理条件で溶融 Zn-Al-Mg めっき鋼板を製造した。

【0024】

処理設備：連続溶融めっきライン（試験機）

処理鋼帯：中炭素鋼の熱延鋼帯（インライン酸洗，厚み：1.6mm）

還元炉最高到達板温：650℃，露点：-20℃

めっき浴組成（下記範囲で変化させた）

Al=0.2～13.5重量%

Mg=0～6.0重量%

残部=Zn

めっき浴温：430℃

浸漬時間：3秒

液滴噴霧条件

噴霧液：リン酸2水素アンモニウム2%水溶液

噴霧圧：2kgf/cm<sup>2</sup>

噴霧エリア：鋼帯表面上のめっき層が凝固を開始する前の位置から凝固を完了する位置までの全面

【0025】めっき浴組成を変えた以外は前記の諸条件を一定として溶融 Zn-Al-Mg めっき鋼板を製造し

た。なお，めっき組成が異なると凝固開始温度が異なるので液滴の噴霧エリアの位置はめっき浴組成に応じて変えたが，鋼帯表面上のめっき層が凝固を開始する前の位置から凝固を完了する位置までの全面とした点では変わりはない。

【0026】処理中に浴表面の酸化物（ドロス）の発生量を観察すると共に，得られた溶融めっき鋼板の密着性試験および耐食性試験を行ない，それらの結果を表1に示した。

10 【0027】これらの試験において，浴表面酸化物の評価は，目視によりドロス発生量が多いものを×，やや多いものを△，少ないものを◎で評価した。密着性試験は，密着曲げ後にセロテープ剥離試験を行い，剥離無しを◎，剥離量5%未満を○，剥離量5%以上を×で評価した。耐食性はSST（JIS-Z-2371に従う塩水噴霧試験）を1000時間行った後の腐食減量（g/m<sup>2</sup>）で評価し，耐食性が十分という基準はSST減量30g/m<sup>2</sup>以下とした。

【0028】

【表1】

No	Al %	Mg %	SST腐食減量 g/m <sup>2</sup>	密着性	浴表面酸化物	区分
1	0.2	2.5	40	◎	×	比較例
2	2.1	2.0	35	◎	△	比較例
3	3.8	4.8	26	◎	△	比較例
4	4.5	0	67	◎	◎	比較例
5	4.5	0.5	48	◎	◎	比較例
6	4.5	1.4	30	◎	◎	本発明
7	4.5	2.2	27	◎	◎	本発明
8	4.5	4.5	22	◎	◎	本発明
9	4.5	6.0	20	◎	△	比較例
10	5.8	2.7	24	◎	◎	本発明
11	6.1	3.0	23	◎	◎	本発明
12	6.9	1.4	28	◎	◎	本発明
13	6.9	3.2	23	◎	◎	本発明
14	9.5	1.4	25	◎	◎	本発明
15	9.5	3.0	21	◎	◎	本発明
16	10.6	2.9	20	△	◎	比較例
17	13.5	2.9	19	×	◎	比較例

【0029】表1の結果から次のことがわかる。

【0030】No.1および2は，Al量が少ないために耐食性が十分ではない。No.1，2および3は，Mg量に対するAl量が十分でないで，浴表面酸化物が多くなっている。No.4および5は，Mg量が少ないために耐食性が十分でない。No.9は，Mg量が多いものであるが，耐食性が飽和しており且つ浴表面酸化物がやや多くなっている。No.16および17は，Alが高いので密着性が悪くなっている。これはFe-Al合金層が発達したことによると考えられる。

【0031】これに対し，本発明で規定する1.0～4.5重量%のMg量と，4.0～10重量%のAl量を含むめっき浴では，耐食性と密着性が共に良好であり，且つ浴表面酸化物も少ない。

【0032】このように本実施例によれば，Mg量が1%以上となると急激に耐食性が向上するが，4.5%を越えて添加しても耐食性は飽和し，また適量のAlを含有しても浴表面酸化物が増加するので，Mg量は4.5～10重量%の範囲とするのがよいことがわかる。Al量については4%未満では耐食性が不十分で且つ表面酸化物も発生するので4.0重量%以上とするのがよいが，10重量%を越えると密着性が劣化するので，4.0～10重量%とするのがよいことがわかる。

【0033】図1は，No.11で得られためっき鋼板のめっき層断面を写した走査型電子顕微鏡の二次電子像である（倍率×5000倍）。図1に見られるように，この金属組織は，〔Al/Zn/Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub>の三元共晶組織〕の素地中に〔Al初晶〕が混在した組織であり，Z

nz Mg系の相は見られない。なお、このNo.11の試料と同様の組織をNo. 6, 7, 8, 10, 11, 12, 13, 14のものは有しており、これらはいずれも表面外観が良好である。

【0034】〔実施例2〕下記の処理設備と処理条件で溶融Zn-Al-Mgめっき鋼板を製造した。

【0035】処理設備：NFOタイプの連続溶融めっきライン（試験機）

処理鋼帯：弱脱酸鋼の冷延鋼帯（厚み：0.8mm）

還元炉最高到達板温：780℃，露点：-25℃

めっき浴組成（下記範囲で変化させた）

Al=4.5～9.5重量%

Mg=1.4～3.8重量%

残部=Zn

めっき浴温：390～550℃の範囲で変化させた。

浸漬時間：3秒

液滴噴霧条件

噴霧液：硝酸コバルトの1%水溶液

噴霧圧：1kgf/cm<sup>2</sup>

噴霧エリア：鋼帯表面上のめっき層が凝固を開始する前の位置から凝固を完了する位置までの全面

【0036】めっき浴温とめっき浴組成を変えた以外は前記の諸条件を一定として溶融Zn-Al-Mgめっき鋼板を製造した。得られた鋼板の密着性試験結果を表2に示した。密着性は実施例1と同じ方法で評価した。

【0037】

【表2】

No	Al %	Mg %	めっき浴温 ℃	密着性	区分
1	4.5	3.2	390	◎	本発明
2	4.5	3.2	430	◎	本発明
3	4.5	3.2	470	◎	本発明
4	4.5	3.2	490	△	比較例
5	4.5	3.2	550	×	比較例
6	5.8	2.7	390	◎	本発明
7	5.8	2.7	430	◎	本発明
8	5.8	2.7	470	◎	本発明
9	5.8	2.7	490	△	比較例
10	5.8	2.7	550	×	比較例
11	5.8	3.9	390	◎	本発明
12	5.8	3.9	430	◎	本発明
13	5.8	3.9	470	◎	本発明
14	5.8	3.9	490	△	比較例
15	5.8	3.9	550	×	比較例
16	9.5	3.0	390	◎	本発明
17	9.5	3.0	430	◎	本発明
18	9.5	3.0	470	◎	本発明
19	9.5	3.0	490	△	比較例
20	9.5	3.0	550	×	比較例

【0038】表2の結果から、いずれの浴組成のものも本発明で規定する範囲のものであるが、どの組成のものも、めっき浴温が480℃を越えると密着性が低下することがわかる。これはFe-Al合金層の成長によるものと考えられる。

【0039】〔実施例3〕下記の処理設備と処理条件で溶融Zn-Al-Mgめっき鋼板を製造した。

【0040】処理設備：連続溶融めっきライン（試験機）

処理鋼帯：中炭素鋼の熱延鋼帯（インライン酸洗，厚み：1.6mm）

還元炉最高到達板温：600℃，露点：-40℃

めっき浴組成：Al=6.9重量%，Mg=3.2%，残部Zn

めっき浴温：430℃

浸漬時間：3秒

液滴噴霧条件

噴霧液：水

噴霧圧：0.01～50kgf/cm<sup>2</sup>の範囲

噴霧エリア：鋼帯表面上のめっき層が凝固を開始する前後の位置から凝固完了前後の位置に種々変化させる。

【0041】噴霧条件を変えた以外は、前記の諸条件を一定として溶融Zn-Al-Mgめっき鋼板を製造した。本例の浴組成のものは、めっき層の凝固開始温度は370℃，凝固終了温度は343℃である。したがって、めっき層の温度が370℃より高いエリアから噴霧を行えば凝固開始前からの噴霧となり、370℃より低いエリアからでは凝固開始後となる。また、めっき層の温度が343℃より低いエリアまで噴霧を行えば凝固完了後までの噴霧となり、343℃より高いエリアで噴霧を終えれば凝固完了前での噴霧となる。このように噴霧エリアを変化させると共に噴霧圧も変化させ、得られた溶融めっき鋼板の金属組織と表面外観を調査した結果を表3に示した。

【0042】表3において、噴霧の開始温度は、めっき層の温度がその温度となる位置で噴霧を開始したことを

意味しており、噴霧の終了温度とは、めっき層の温度がその温度となる位置で噴霧を終えたことを意味している。いずれにしても、噴霧開始位置から終了位置までのエリアではめっき層の全面に対して噴霧を行った。まためっき層の金属組織はめっき層の断面を電子顕微鏡観察で評価し、外観はめっき後24時間放置後の目視観察によった。表中に〔 $Zn_{11}Mg_2 + Zn_2Mg$ 〕と表示した

ものは、本文に記載の $Zn_{11}Mg_2$ 系の相と $Zn_2Mg$ 系の相が混在した組織であることを表し、〔 $Zn_{11}Mg_2$ 〕と表示したものは、 $Zn_{11}Mg_2$ 系の相だけが現れたものを表している。

【0043】

【表3】

No	噴霧処理条件			めっき層組織 三元共晶組織中 の金属間化合物	外観	区分
	液圧 kgf/cm <sup>2</sup>	開始温度 ℃	終了温度 ℃			
1	0.01	400	320	$Zn_{11}Mg_2 + Zn_2Mg$	不均一	比較例
2	0.5	400	320	$Zn_{11}Mg_2$	均一	本発明
3	2.0	400	320	$Zn_{11}Mg_2$	均一	本発明
4	2.0	360	320	$Zn_{11}Mg_2 + Zn_2Mg$	不均一	比較例
5	2.0	400	350	$Zn_{11}Mg_2 + Zn_2Mg$	不均一	比較例
6	10	400	320	$Zn_{11}Mg_2$	均一	本発明
7	50	400	320	$Zn_{11}Mg_2$	均一	本発明

【0044】表3の結果から、次のことがわかる。

【0045】No. 1では噴霧圧が低いので $Zn_{11}Mg_2$ 系の相と $Zn_2Mg$ 系の相が混在したものとなり、外観が不均一である。これは、噴霧圧が低いとめっき層を表面側から凝固させる効果がないことを示している。

【0046】No. 4では、噴霧の開始温度が低いので、 $Zn_{11}Mg_2$ 系の相と $Zn_2Mg$ 系の相が混在したものとなり、外観が不均一である。これは、噴霧を開始した位置では既に鋼板側から凝固が始まっており、このために $Zn_2Mg$ を含む三元共晶組織が表面の一部に生成したことを示している。

【0047】No. 5では、噴霧の終了温度が高いので、 $Zn_{11}Mg_2$ 系の相と $Zn_2Mg$ 系の相が混在したものとなり、外観が不均一である。これは、凝固が完了する前に噴霧を止めてしまったために、その時点で未凝固の部分から $Zn_2Mg$ を含む三元共晶組織が晶出したことを示している。

【0048】これに対し、No. 2および3のように、凝

固開始前から凝固完了後まで所要の噴霧圧で噴霧したものでは、 $Zn_{11}Mg_2$ 系の相だけとなり、外観も均一なものを得られる。そのさい、No. 6や7のように噴霧圧がさらに高くてもとくに問題はない。

【0049】したがって、表面外観の良好な $Zn_{11}Mg_2$ 系の相の金属組織を得るには、凝固開始前から凝固完了後まで所要の噴霧圧で噴霧することが肝要であることがわかる。

【0050】

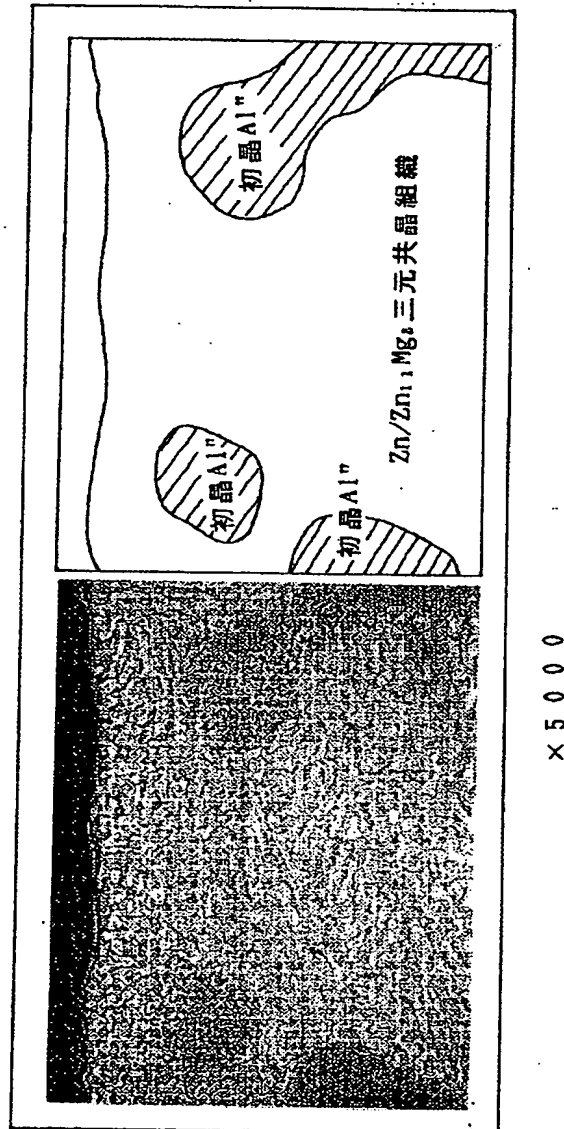
【発明の効果】以上説明したように、本発明によると、耐食性、密着性および表面外観に共に優れた溶融 $Zn-A1-Mg$ めっき鋼板を製造法することができ、その優れた耐食性ゆえに従来の溶融 $Zn$ 基めっき鋼板のものではなし得なかった新たな耐食性材料を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に従う溶融 $Zn-A1-Mg$ めっき鋼板のめっき層の断面の金属組織を示す走査型電子顕微鏡の二次電子像とその説明図である。

【図 1】

図面代用写真



## 【手続補正書】

【提出日】平成9年11月6日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正内容】

【0035】

処理設備：連続溶融めっきライン（試験機）

処理鋼帯：弱脱酸鋼の冷延鋼帯（厚み：0.8mm）

還元炉最高到達板温：780℃，露点：-25℃

めっき浴組成（下記範囲で変化させた）

Al=4.5～9.5重量%

Mg=2.7～3.9重量%

残部=Zn

めっき浴温：390～550℃の範囲で変化させた。

浸漬時間：2秒



## 液滴噴霧条件

噴霧液：硝酸コバルトの 1 % 水溶液

噴霧圧：1 k g f / c m<sup>2</sup>

噴霧エリア：鋼帯表面上のめっき層が凝固を開始する前の位置から凝固を完了する位置までの全面

---

フロントページの続き

(72)発明者 橋高 敏晴

大阪府堺市石津西町 5 番地 日新製鋼株式会社技術研究所内